

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-149901
 (43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl. C08G 77/18
 C07F 7/18
 // C08K 5/54

(21)Application number : 05-301419 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
 (22)Date of filing : 01.12.1993 (72)Inventor : UEHARA KATSUHIRO
 YAMAMOTO AKIRA
 ENDO MIKIO

(54) ORGANOSILICON COMPOUND, ITS PRODUCTION, AND ORGANOSILICON POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a low-cost organosilicon compd. which has an excellent reactivity and is a material for a silane coupling agent and an organosilicon polymer useful as a resin modifier by decomposing a specific (meth)acrylsilane compd. in the presence of an alkali.

CONSTITUTION: An organosilicon compd. of formula I is obtd. by decomposing at least one kind selected from the group consisting of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and γ -acryloxypropyltrimethoxysilane in the presence of an alkali. the compd. is subjected to ring-opening polymn. to give an organosilicon polymer which has a compsn. formula of $C_5H_{12}O_3Si$ and comprises structural units selected from units of formulas II, III, IV, and V and in which each structural unit is linked to adjacent structural units only with Si-O-C bonds.

LEGAL STATUS

| | |
|---|------------|
| [Date of request for examination] | 23.10.1997 |
| [Date of sending the examiner's decision of rejection] | 31.10.2000 |
| [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] | |
| [Date of final disposal for application] | |
| [Patent number] | 3173935 |
| [Date of registration] | 30.03.2001 |
| [Number of appeal against examiner's decision of | 2000-18891 |

[rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision 29.11.2000
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-149901

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

(51)Int.Cl.
C08G 77/18
C07F 7/18
// C08K 5/54

識別記号 NUG
S
KCD

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平5-301419

(22)出願日 平成5年(1993)12月1日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 上原 克浩

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(72)発明者 山本 昭

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(74)代理人 弁理士 小宮 良雄

最終頁に続く

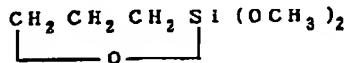
(54)【発明の名称】 有機けい素化合物とその製造方法、および有機けい素化合物重合体

(57)【要約】

【目的】 反応性に優れかつシランカップリング剤や樹脂改質剤として有用な有機けい素化合物重合体、およびその重合体の原料であり安価で入手できる有機けい素化合物とその製造方法を提供する。

【構成】 アルカリの存在下で、 γ -メタクリロキシブロピルトリメトキシシランまたは(および) γ -アクリロキシブロピルトリメトキシシランの(メタ)アクリルシラン化合物を分解する。得られた有機けい素化合物

【化7】



を10~200°Cで1~50時間加熱し、有機けい素化合物重合体

$(\text{O}_{1/2} (\text{CH}_2)_2 \text{SiO}_{1/2})$
 $(\text{O}_{1/2} (\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{OCH}_3) \text{O}_{1/2})$
 $(\text{O}_{1/2} (\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \text{O}_{1/2})$
 $(\text{O}_{1/2} (\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{OCH}_3)_2)$

を得る。

1

【特許請求の範囲】

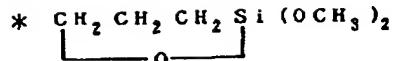
【請求項1】 下記式〔I〕

【化1】



2

〔I〕

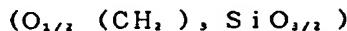


で示される有機けい素化合物。

【請求項2】 ヤーメタクリロキシプロビルトリメトキシシランおよびヤーアクリロキシプロビルトリメトキシシランから選ばれる少なくとも1種類の(メタ)アクリルシラン化合物をアルカリの存在下で分解させることを特徴とする下記式〔I〕

【化2】

*



〔II〕



〔III〕



〔IV〕



〔V〕

より選ばれるれる構成単位からなり、各構成単位がSi-O-C結合でのみ連結される有機けい素化合物重合体。

【発明の詳細な説明】

〔0001〕

【産業上の利用分野】本発明は、シランカップリング剤や樹脂改質剤として有用である新規な有機けい素化合物重合体、および重合体の原料となる有機けい素化合物とその製造方法に関するものである。

〔0002〕

【従来の技術】有機けい素化合物は、シランカップリング剤や樹脂改質剤として使用されている。シランカップリング剤としての有機けい素化合物にはガラス、金属等の無機基材と、塗料、プラスチック等の有機基材との接着強度の改良という用途がある。樹脂改質剤としての有機けい素化合物には樹脂の表面物性および諸物性、例えば耐候性、耐薬品性、機械的強度、電気特性の改質という用途がある。

〔0003〕有機けい素化合物に求められている用途は多様化、高度化してきており、従来のものでは対応しきれない。一般的の有機化合物と比べて、有機けい素化合物は製造方法が複雑であり、高価格である。そのため安価であり、容易に製造できる新規な有機けい素化合物およびその重合体の開発が望まれていた。

〔0004〕

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記の課題を解決するためなされたもので、反応性に優れかつシランカップリング剤や樹脂改質剤として有用な有機けい素化合物重合体、およびその重合体の原料であり安価で入手できる有機けい素化合物とその製造方法を提供すること

10 で示される有機けい素化合物を開環重合することにより得られ、組成式がC₂H₂O₂Siであり、下記式〔I〕、〔III〕、〔IV〕、〔V〕

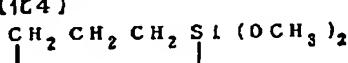
を目的とする。

〔0005〕

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するためになされた本発明の有機けい素化合物は、下記式〔I〕

〔0006〕

【化4】



〔I〕

〔0007〕で示される。

〔0008〕この有機けい素化合物の製造方法は、ヤーメタクリロキシプロビルトリメトキシシランまたは(および)ヤーアクリロキシプロビルトリメトキシシランの(メタ)アクリルシラン化合物をアルカリの存在下で分解させるものである。ヤーメタクリロキシプロビルトリメトキシシランとヤーアクリロキシプロビルトリメトキシシランは、安価で工業的に入手できる(メタ)アクリルシラン化合物である。(メタ)アクリルシラン化合物が分解すると、目的物として〔I〕式で示される有機けい素化合物、および副生成物として(メタ)アクリル酸エステルが生成する。

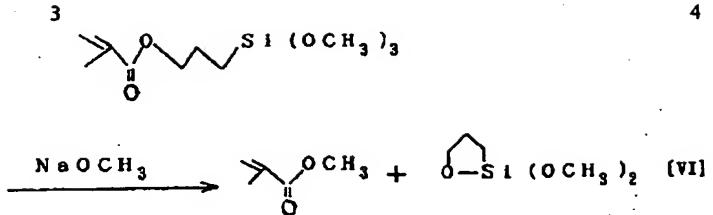
〔0009〕(メタ)アクリルシラン化合物としてヤーメタクリロキシプロビルトリメトキシシランを使用すると、下記反応式〔VI〕に示すように、目的物としての有機けい素化合物、および副生成物としてメタクリル酸メチルを生成する。

〔0010〕

【化5】

3

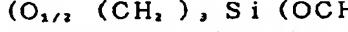
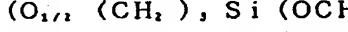
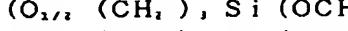
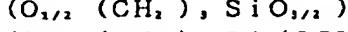
4



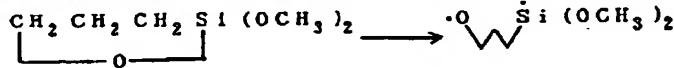
【0011】 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシランを使用すると、目的物としての有機けい素化合物、および副生成物としてアクリル酸メチルが生成する。触媒であるアルカリには、例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム γ -ブトキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられるが、入手しやすい、取り扱いやすい、反応性が高い、不純物ができない等の点でナトリウムメトキシドが最も好ましい。アルカリ添加量は(メタ)アクリルシラン化合物に対して0.1~10重量%が望ましい。反応温度は10~250°C、好ましくは50~200°Cがよい。反応後、減圧蒸留により化合物【I】を単離精製することができる。

【0012】この反応では、(メタ)アクリルシラン化合物が自己重合しないように、フェノール系の安定剤、例えばメトキシハイドロキノン、2, 6-ジ-tert

-ブチル-4-メチルフェノール、2, 5-ジ-tert*



この重合体の製造方法は【I】式で示される有機けい素化合物を開環重合させるものである。開環重合は、下記反応式【VII】に示される1種のエステル交換反応であり、無溶媒、無触媒で比較的容易に室温放置下でも進行※



【0016】加熱処理(高分子量化工程)については、通常10~200°C、好ましくは50~150°Cで1~50時間反応させるのが望ましいが、得られる重合体の分子量は、100~110°C、10~20時間の加熱処理によりエステル交換反応がほぼ平衡に達し、約5000となる。この工程は常圧下または加圧下のいずれでも実施できる。溶剤類の使用は不用であり、水分の混入のない不活性ガス(N_2 、アルゴン)中で操作することができる。

【0017】加熱処理の際、他の官能基を有するメトキシラン類、例えば3-クロロプロピルトリメトキシ

※ t -ブチルハイドロキノン、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert t -ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert t -ブチルフェノール)などや、N原子含有もしくはS原子含有の安定剤、例えばフェノチアジン、2-メルカブトベンゾイミダゾール、ジフェニレンジアミン、ジメチルジオカルバミン酸銅、N, N'-ジフェニルチオ尿素などを任意の量で存在させる。溶剤類の使用は不用であり、水分の混入のない不活性ガス(N_2 、アルゴン)中で操作することが好ましい。

【0013】前記の製造方法で得られた【I】式で示される有機けい素化合物から、組成式がC, H, O, Siであり、構成単位がSi-O-C結合でのみ連結されている有機けい素化合物重合体が得られる。各構成単位は下記式【II】、【III】、【IV】、【V】に示される通りである。

【0014】

【II】

【III】

【IV】

【V】

※するが、加熱処理によりその進行をさらに加速させることができる。

【0015】

【化6】



【0016】 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシラン、n-デシルトリメトキシラン、フェニルトリメトキシランなどを目的に応じて単独でもしくは複合で添加すれば、有機けい素化合物はそれらのメトキシラン類をとり込んだ形で高分子量化し、新たな種々の用途に対応することが可能となる。

【0018】本発明の有機けい素化合物重合体を使用する際、基材への塗布様式、塗布手段および樹脂への添加方法などは特に限定されるものではない。例えば、この重合体を直接各種基材に塗布するのはもとより、溶剤に

溶解して塗布してもよく、適当な乳化剤を用いてエマルジョンのようにして使用することもできる。さらには、他の有機ケイ素化合物と併用してもよい。樹脂に添加する方法として、直接添加法や、マスター・バッチ法などのインテグラルブレンドを適用することができる。

【0019】

【発明の効果】本発明の有機ケイ素化合物は原料が安価であり、しかも製造が容易である。またこの有機ケイ素化合物は自己触媒性を持ち高分子量化して重合体となるため、反応基材に対するシラン処理時間を短縮する。したがって、シランカップリング剤や樹脂改質剤としてより有効である。

【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0021】還流冷却器、分留頭、蒸留塔、冷却トラップ、温度計を備えた1リットルの蒸留用ガラス製三口フラスコに、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシラン700g、ナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液7g、ジメチルジチオカルバミン酸銅2.5g、2,2-メチレン-ビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)2.5gを一括に仕込み、減圧下で徐々に加熱した。しかしに、冷却トラップに無色透明の留分が捕集されていった。これはほとんどがメチルメタクリル酸であった。捕集量が約300gになった時点で圧力を1~2mmHgに調整し、温度を120°C程度にすると、塔頂温度約80度を示す無色透明の留分が得られた。さらに160°Cになるまで加熱を続け、塔頂温度80~80°Cの留分を381g留去させた。得られた化合物は、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランに対して91.2%の収率をとり、ガスクロマトグラフィーによって分析したところ99.43%の単一成分であった。この化合物の質量スペクトル測定を行なった。

【0022】・質量スペクトル: (m/e)

148 (M⁺)

147 ((M-H)⁺)

120 ((M-C₂H₅)⁺)

以上の分析結果から、得られた化合物が分子量148であり、(1)式で示される有機ケイ素化合物であることが確認された。このものは室温下でも容易に高分子量化

していくため、赤外吸収スペクトル、核磁気共鳴スペク*

* ²⁹Si-核磁気共鳴スペクトル: δ (ppm)

-41.90 (O_{1,1} (CH₂), Si (OCH₃),) [V]

-43.15 (O_{1,1} (CH₂), Si (OCH₃), O_{2,2}) [IV]

-44.39 (O_{1,1} (CH₂), Si (OCH₃), O_{2,2}) [III]

-45.60 (O_{1,1} (CH₂), Si O_{2,2}) [II]

前記の²⁹Si-核磁気共鳴スペクトルの測定結果は、スペクトルチャートとして図4に示されている。また、各シグナルのピーク高より、各構成単位の比は(II):

(III): (IV): (V) = 1:5:5:3と概算され

* トルなどの分析が難しいが、残存するモノマーをガスクロマトグラフィー、質量スペクトルにより分析することは可能であった。

【0023】前記化合物をN₂雰囲気下にて110°Cで20時間加熱したところ、化合物は高粘度のオイル状物質に変化した。テトラヒドロフランを展開溶媒としてオイル状物質をゲルバーミエイションクロマトグラフィーで分析したところ、オイル状物質の分子量は約50000であった。

【0024】このオイル状物質の赤外吸収スペクトル、¹H-核磁気共鳴スペクトル、¹³C-核磁気共鳴スペクトル、²⁹Si-核磁気共鳴スペクトル測定を重水素化したクロロホルム(CDCl₃)中で行なった。また、元素分析を行なった。

【0025】・赤外吸収スペクトル: (cm⁻¹)

1084 (SiOCH₃)

2493 (C-H)

2840 (SiOCH₃)

前記の赤外吸収スペクトルの測定結果は、スペクトルチャートとして図1に示されている。

【0026】

・¹H-核磁気共鳴スペクトル: δ (ppm)

0.55 (2H, C-C-CH₃ -Si)

1.58 (2H, C-CH₃ -Si)

3.45~3.48 (6H, SiOCH₃)

3.82 (2H, CH₃ -C-C-Si)

前記の¹H-核磁気共鳴スペクトルの測定結果は、スペクトルチャートとして図2に示されている。

【0027】

・¹³C-核磁気共鳴スペクトル: δ (ppm)

4.83~5.58 (C^a, O_{1,1}, CH₂, CH, C^a H, Si)

25.53~2569 (C^b, O_{1,1}, CH₂, C^b H, C H, Si)

50.35 (C^c, SiOC^c)

64.77~64.93 (C^d, O_{1,1}, C^d H, CH, CH, Si)

前記の¹³C-核磁気共鳴スペクトルの測定結果は、スペクトルチャートとして図3に示されている。

【0028】

・²⁹Si-核磁気共鳴スペクトル: δ (ppm)

-41.90 (O_{1,1} (CH₂), Si (OCH₃),) [V]

-43.15 (O_{1,1} (CH₂), Si (OCH₃), O_{2,2}) [IV]

-44.39 (O_{1,1} (CH₂), Si (OCH₃), O_{2,2}) [III]

-45.60 (O_{1,1} (CH₂), Si O_{2,2}) [II]

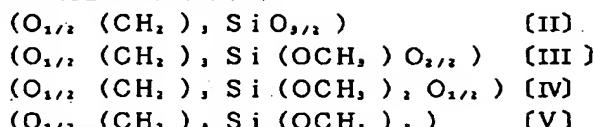
た。

【0029】また、元素分析の結果もほぼ理論値(組成式C₁₂H₂₂O₄Si)通りであった。

【0030】

| 実測値 | 理論値 | * [III]、[IV]、[V] |
|-----------|-------|------------------|
| C (41.6%) | 40.5% | |
| H (8.4%) | 8.1% | |
| N (検出されず) | 0% | |

以上の分析結果から、得られた化合物が下記式 (II)、*



で示される有機ケイ素化合物重合体であることが確認され 10% ある。

れた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用する実施例で得られた有機ケイ素化合物重合体の赤外吸収スペクトルを示す図である。

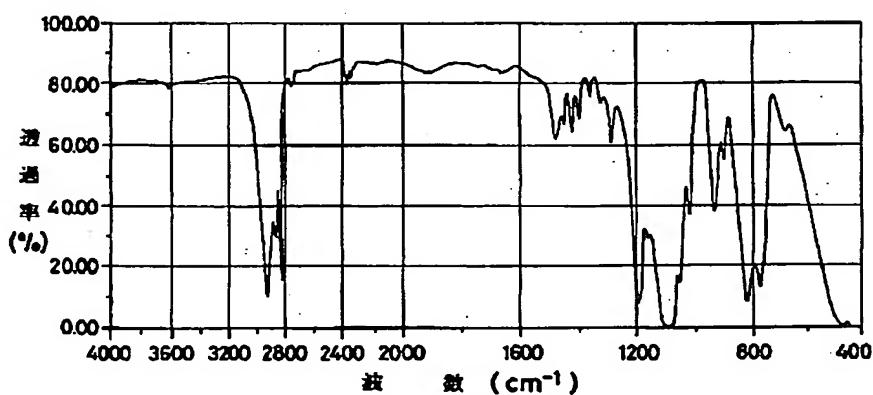
【図2】本発明を適用する実施例で得られた有機ケイ素化合物重合体の¹H-核磁気共鳴スペクトルを示す図である。

【図3】本発明を適用する実施例で得られた有機ケイ素化合物重合体の¹³C-核磁気共鳴スペクトルを示す図である。

【図4】本発明を適用する実施例で得られた有機ケイ素化合物重合体の²⁹Si-核磁気共鳴スペクトルを示す図である。

【図1】

図 1

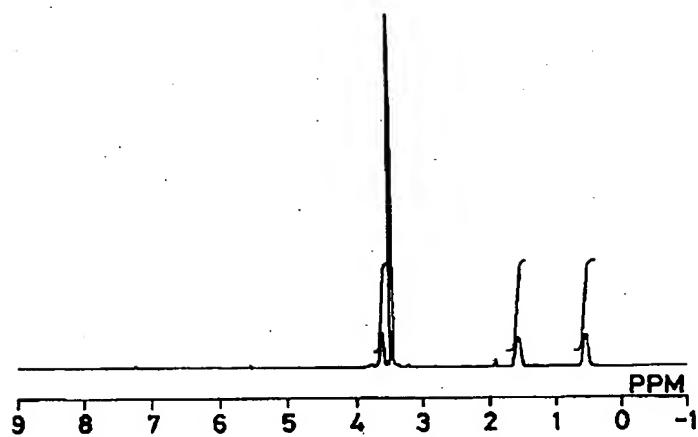


(6)

特開平7-149901

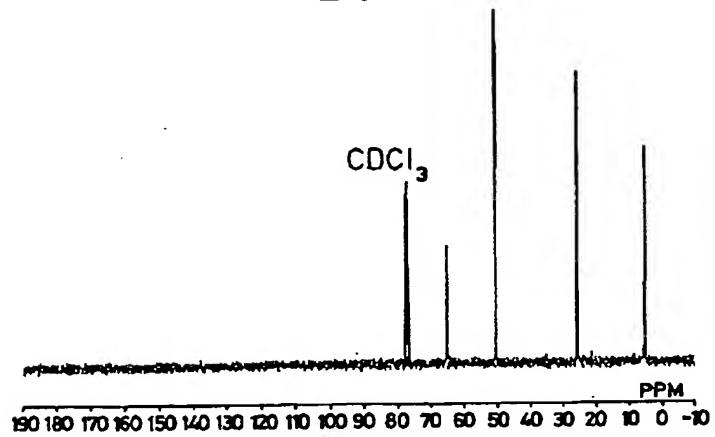
【図2】

図2



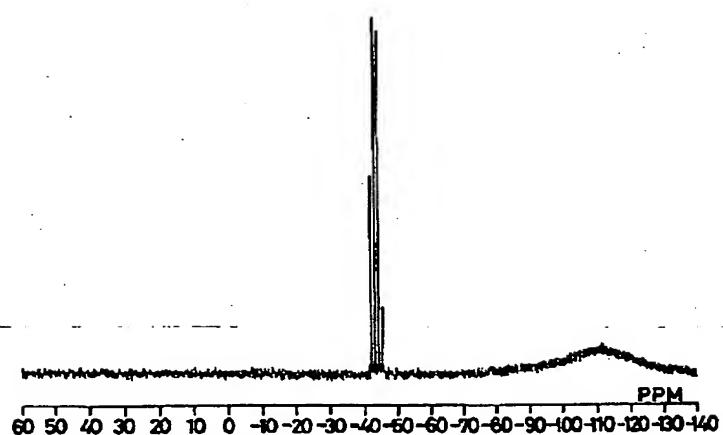
【図3】

図3



【図4】

図4



フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 幹夫

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内